

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AC

(11)Publication number : 04-110007

(43)Date of publication of application : 10.04.1992

(51)Int.Cl.

B01D 39/20

B32B 5/18

C04B 38/00

(21)Application number : 02-231593

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 31.08.1990

(72)Inventor : ASAOKA NOBUYUKI

SATO TAKESHI

OGAWA KAZUNOBU

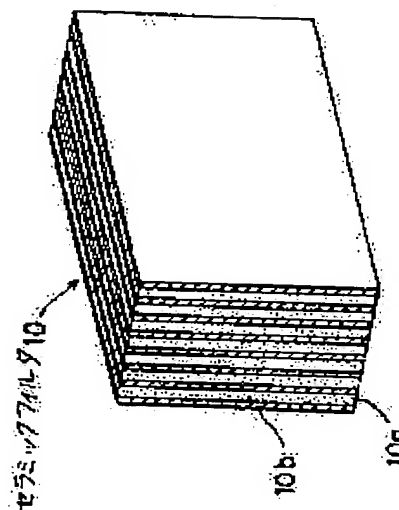
MIYAZAWA OSAMU

## (54) CERAMIC FILTER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain high strength without decreasing the transmission rate and filtering effect of a filter by forming a super-thin dense alumina layer on both sides or one side of a porous alumina layer by green sheet multilayer deposition method, and sintering the deposited layers into a rectangular parallelepiped.

CONSTITUTION: A dense ceramic layer 10b containing 90-99.9% alumina is deposited on one side or on both sides of a porous ceramic layer 10a containing 90-99.9% alumina and sintered into one body. Open pores are formed in the porous ceramic layer 10a so that the porous ceramic layer 10a is used as the fluid passage. The porosity of the porous ceramic layer 10a is specified to 20-60% while the porosity of dense ceramic layer 10b is specified to 0.01-5%. Thereby, the obt'd. filter has extremely high strength without decrease in transmission rate and filtering effect, and the ceramic filter can be made small in size.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-110007

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 D 39/20  
B 32 B 5/18  
C 04 B 38/00

識別記号

D

庁内整理番号

7059-4D

3 0 4 Z

7202-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 セラミックフィルタ及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-231593

⑰ 出 願 平2(1990)8月31日

⑱ 発 明 者 浅 岡 伸 之 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑱ 発 明 者 佐 藤 武 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑱ 発 明 者 小 川 和 伸 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑱ 発 明 者 宮 沢 修 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑲ 出 願 人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 須田 正義

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックフィルタ及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) アルミナ含有量90～99.9%の多孔質セラミック層の両面又は片面にアルミナ含有量90～99.9%の緻密質セラミック層が積層されて一体的に焼結され、前記多孔質セラミック層に開気孔が形成され、かつ前記多孔質セラミック層を流体通路とするセラミックフィルタであって、

前記多孔質セラミック層の気孔率が20～60%の範囲にあり、前記緻密質セラミック層の気孔率が0.01～5%の範囲にあることを特徴とするセラミックフィルタ。

2) 緻密質セラミック層の厚みが10～200μmであって、多孔質セラミック層の厚みが30～1000μmである請求項1記載のセラミックフィルタ。

3) 水を分散媒とした第1アルミナゾルに第1焼結助剤と第1水溶性バインダを添加混合して緻密

質層用スラリーを調製し、

この緻密質層用スラリーを成膜乾燥して緻密質層用グリーンシートを成形し、

水を分散媒とした第2アルミナゾルに焼結助剤を添加しないか又は前記第1焼結助剤より少量の第2焼結助剤と第2水溶性バインダを添加混合して多孔質層用スラリーを調製し、

この多孔質層用スラリーを成膜乾燥して多孔質層用グリーンシートを成形し、

前記多孔質層用グリーンシートの両面又は片面に前記緻密質層用グリーンシートを接着剤により接着し、

前記接着したグリーンシートを1000～1600℃で焼成して積層焼結体を得るセラミックフィルタの製造方法。

4) 第1又は第2アルミナゾルのいずれか又は双方がアルミニウムアルコキシドを加水分解した後、この加水分解生成物を解膠処理して得られるアルミナコロイド液である請求項3記載のセラミックフィルタの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はアルミナを主成分としグリーンシート多層積層法により製造されるセラミックフィルタ及びその製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

一般に、この種のフィルタは、流体中に懸濁している物質を濾過するときに、所定の透過速度及び濾過効率を有することが要求される。

従来、この種のセラミックフィルタの製造方法には、セラミックスラリーを多孔質高分子物質に含浸させて成形した後、或いは粒状高分子物質をセラミックスラリーに配合して押出し成形した後、これらの成形体を焼成する方法がある。この焼成により高分子物質部分が孔となり、セラミックスが骨となって、多孔質のセラミック焼結体が得られる。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、従来のセラミックフィルタは所定の透過速度及び濾過効率を得るために高圧の流体を通

したときに、この圧力に耐える高い強度と広い濾過断面積が要求され、結果としてフィルタが長大化する不具合があった。このためフィルタ内部に緻密質層を形成して強度を高める試みがなされたが、緻密質層に使用するセラミック粉末の焼結粒径が大きくなり緻密質層を200 $\mu$ m以上の厚みにしなければならず、フィルタの大きさをそのままにした場合には透過速度及び濾過効率が低下する欠点があった。

また、フィルタが押出し成形により成形される場合には、その開気孔の孔径は成形時の口金の寸法によって決まり、微細な開気孔を形成することが困難な問題点があった。

本発明の目的は、透過速度及び濾過効率を低下させることなく、極めて高い強度を有し、小型化可能なセラミックフィルタ及びその製造方法を提供することにある。

## 〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明のフィルタは、アルミナ含有量90～99.9%の多孔質セ

ラミック層の両面又は片面にアルミナ含有量90～99.9%の緻密質セラミック層が積層されて一体的に焼結され、前記多孔質セラミック層に開気孔が形成され、かつ前記多孔質セラミック層を流体通路とするセラミックフィルタであって、前記多孔質セラミック層の気孔率が20～60%の範囲にあり、前記緻密質セラミック層の気孔率が0.01～5%の範囲にあることを特徴とする。

また本発明のセラミックフィルタの製造方法では、先ず水を分散媒とした第1アルミナゾルに第1焼結助剤と第1水溶性バインダを添加混合して緻密質層用スラリーを調製し、この緻密質層用スラリーを成膜乾燥して緻密質層用グリーンシートを成形する。次いで水を分散媒とした第2アルミナゾルに焼結助剤を添加しないか又は前記第1焼結助剤より少量の第2焼結助剤と第2水溶性バインダを添加混合して多孔質層用スラリーを調製し、この多孔質層用スラリーを成膜乾燥して多孔質層用グリーンシートを成形する。次に前記多孔質層用グリーンシートの両面又は片面に前記緻密質層

用グリーンシートを接着剤により接着し、前記接着したグリーンシートを1000～1600℃で焼成して積層焼結体を得る。

本発明の多孔質セラミック層及び緻密質セラミック層を構成するセラミック原料は、ともにアルミナ含有量が90～99.9%の純度の高いアルミナである。緻密質層用スラリー及び多孔質層用スラリーはともに水を分散媒としたアルミナゾルを主成分とする。上記アルミナゾルはいずれもアルミニウムアルコキシドを加水分解し、この加水分解生成物を解膠処理して得られるアルミナコロイド液であって、いわゆるゾルーゲル法において調製される粒径が数10～1000 $\text{\AA}$ の微細なコロイド粒子のアルミナゾルが好ましい。

緻密質層用スラリーと多孔質層用スラリーの調製方法の相違点は、前者に焼結助剤がアルミナゾル100重量%に対して0.5～10重量%含まれるのに対して、後者にはセラミック層の気孔率を増大させるために焼結助剤が全く含まれないか或いは前者より少量の焼結助剤が含まれるところ

にある。アルミナの焼結助剤としては、二酸化けい素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酢酸マグネシウム、二酸化チタン等が挙げられる。酸化マグネシウム及び二酸化けい素の添加系では酸化カルシウムを少なくとも0.1重量%添加することが好ましい。

水溶性バインダは緻密質層用スラリー及び多孔質層用スラリーにおいて、ともにアルミナゾルの固形分に対して10~80重量%添加される。このバインダは焼結時の脱バインダによりセラミック層に気孔を生じ易いため、気孔率を減少させる場合には上記範囲で少なめにアルミナゾルに添加される。水溶性バインダとしてはポリビニルアルコール、水溶性アクリル等が挙げられる。緻密質層用スラリーに含まれるバインダは多孔質層用スラリーに含まれるバインダと異なってもよい。

緻密質層用スラリー及び多孔質層用スラリーを成膜する方法としては、ドクターブレード法、押出し成形法、ロール圧延法、泥しょう鑄込み法等があるが、成形歪が少なく成形体の平滑度が良好

なドクターブレード法が好ましい。多孔質層用スラリーを成膜するときに、このスラリーにアンモニア、或いはアミン類のアルカリ物質を添加してスラリー中にゲルを生成させ、気孔率を増大させることもできる。

緻密質層用のスラリー及び多孔質層用のスラリーを成膜後、30~95℃でそれぞれ乾燥して緻密質層用グリーンシート及び多孔質層用グリーンシートを成形する。最上層又は最下層となる緻密質層用グリーンシートには流体を通す孔径60~100μmの通孔を設けてもよい。

次いで多孔質層用グリーンシートの両面又は片面に接着剤を塗布し、0~70℃の温度で5~200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で多孔質層用グリーンシートに緻密質層用グリーンシートを接着し積層する。本発明のフィルタの形状は、直方体のフィルタの場合には緻密質層グリーンシートと多孔質層用グリーンシートとを交互に繰返し重ね合わせる。また円柱状のフィルタの場合には巻取り機構付きラミネート装置により緻密質層グリーンシートと多

孔質層用グリーンシートとを互いに接着しながら巻取る。この接着剤としては、セルローズ誘導体、アクリル系エマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン等の水系接着剤又はアクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、ビニール系樹脂等の非水系接着剤を用いることができる。

これらの積層数は多孔質層用グリーンシートの両面に緻密質層用グリーンシートを重ね合わせて積層した3層以外に、セラミックフィルタの用途、形状等に応じて緻密質層と多孔質層とを交互に重ね合わせた多数層にすることもできる。

グリーンシートを積層しただけの直方体のグリーン成形体、或いはグリーンシートを積層して巻取った円柱状のグリーン成形体をそれぞれ所定の寸法に切断する。円柱状のグリーン成形体は所定の長さに切断した後、巻取り芯を抜くことにより形成された中心孔の部分に緻密質層用のスラリーを充填し、30~95℃でこのスラリーを乾燥する。上記グリーン成形体を焼成炉に入れて焼成する。第1図に本発明の直方体のセラミックフィ

ルタ10を示す。また第2図に円柱状に焼結したセラミックフィルタ20を示す。10a、20aは流体通路となる多孔質セラミック層、10b、20bは緻密質セラミック層である。

焼成は目的とする気孔率を得るために1000~1600℃の温度範囲で、1~2時間、大気圧下で行われる。焼成温度が高まる程、また焼成時間が長くなる程、気孔率は減少する。1000℃未満であると緻密質セラミック層の気孔率が5%を越え、1600℃を越えると多孔質セラミック層の気孔率が20%未満となり易い。即ち、本発明のセラミックフィルタは多孔質セラミック層の気孔率が20~60%の範囲に、また緻密質セラミック層の気孔率が0.01~5%の範囲に制御されて作られる。

上記焼成で得られた積層焼結体の多孔質アルミナ層には閉気孔が形成される。ここで閉気孔とは閉気孔とは異なり、焼結体の一端から他端まで連続した空隙であって流体が通過可能な微細な孔をいう。

また本発明の緻密質セラミック層の厚みはフィルタ全体の濾過効率を高めるために、10～200 $\mu$ mの極薄の層であることが好ましく、多孔質セラミック層の厚みは濾過効率を低下させないために、30～100 $\mu$ m程度にすることが好ましい。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明のセラミックフィルタは、グリーンシート多層積層法により多孔質アルミナ層の両面又は片面に200 $\mu$ m以下の極薄の緻密質アルミナ層を積層して直方体又は円柱体に焼結したため、フィルタの透過速度及び濾過効率を低下させることなく、極めて高い強度を有し、小型にすることができる。

また出発原料であるアルミナゾルのコロイド粒子を調整することにより、多孔質アルミナ層の開孔を微細な孔径にすることができる。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施例を図面に基づいて詳しく説明する。

水を脱離させて厚さ約60 $\mu$ mの緻密層用グリーンシートを得た。

一方、多孔化し易くするために焼結助剤を添加しない以外は上記と同様にして厚さ約200 $\mu$ mの多孔質層用グリーンシートを得た。次いで多孔質層用グリーンシートの片面又は両面に接着剤として1%濃度のポリビニルブチラルのイソプロピルアルコール溶液を塗工し、8枚の緻密層用グリーンシートと7枚の多孔質層用グリーンシートを交互に重ね合わせて接着し、15層に積層された厚さ約2mmのグリーン成形体を得た。

次にこのグリーン成形体を焼成炉に入れた。同時に気孔率の生成状況を調べるために上記多孔質層用グリーンシートと同じ多孔質層用グリーンシートと、上記緻密層用グリーンシートと同じ緻密層用グリーンシートを焼成炉に入れ、これらのグリーンシートを1000℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃でそれぞれ1時間、大気圧下で焼成した。第1図はその焼結体の斜視図である。またこの15層積層構造のア

#### <実施例1>

アルミニウムイソプロポキシド[Al(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>]を加水分解してペーナイト[Al(OH)<sub>3</sub>]を生成させ、これにpH2～4に調整した水を加えて解膠し、粒径が数10～1000 $\text{\AA}$ の微細なコロイド粒子が分散したアルミナ濃度5重量%の安定な擬ペーナイトゾルを得た。

緻密質層用スラリーを調製するために、このゾルに焼結助剤としてシリカコロイド、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムを、更に水溶性バインダとしてポリビニルアルコールを添加した。これらの焼結助剤は緻密質セラミック層に焼結したときの組成比が

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{CaO} = 92 : 7 : 2 : 1$$

になるようにそれぞれ添加した。またバインダはこの固形分に対して40重量%添加混合した。これにより固形分が4重量%のスラリーを調製した。

このスラリーを移動担体である高密度ポリエチレンテープ上にドクターブレード法によりコーティングした後、乾燥し、スラリーの分散媒である

アルミナ焼結体の焼成温度による細孔分布の変化及び細孔容積の変化の状況を第3図に示す。第3図より焼成温度が1300℃以上になると、セラミックフィルタに適した250 $\text{\AA}$ 以上の細孔径になり、1500℃になると、750～1250 $\text{\AA}$ の範囲の細孔径が極めて多くなることが判った。

15層セラミックフィルタの緻密質アルミナ層及び多孔質アルミナ層はそれぞれアルミナ含有量が92%及び99.5%のアルミナ焼結体層であった。このセラミックフィルタの曲げ強度は焼成温度1000℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃でそれぞれ20、20、50、60、60kgf/mm<sup>2</sup>であった。

第4図に単層の多孔質アルミナ焼結シート及び単層の緻密質アルミナ焼結シートの焼成温度による気孔率の変化をそれぞれ示す。第4図により、緻密質層用グリーンシート単独を焼成して得られた焼結シートの気孔率が0～1%の範囲にあることから15層セラミックフィルタのうち緻密質アルミナ層の気孔率も0～1%の範囲にあると類推

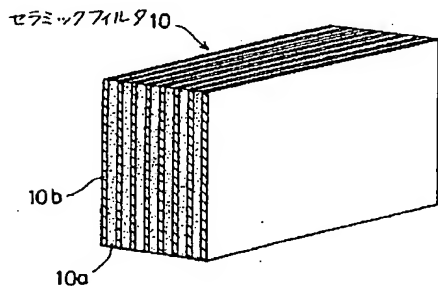
される。また多孔質層用グリーンシート単独を焼成して得られた焼結シートの気孔率が40～60%であることから15層セラミックフィルタのうち多孔質アルミナ層の気孔率も40～60%と推定される。

また第5図に15層セラミックフィルタの焼成温度によるフィルタ全体の気孔率の変化を示す。更に第6図に1500℃で焼成したときの15層セラミックフィルタの要部断面の粒子構造を示す。第6図はその多孔質層を主に示すために3500倍に拡大した電子顕微鏡写真図である。第6図から明らかなように多孔質アルミナ層の両面に緻密質アルミナ層が一体的かつ強固に積層焼結していた。

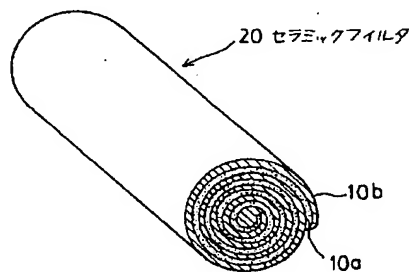
このセラミックフィルタに0.3μm以上の粒径の粉塵を含むガスを通過させて濾過試験を行ったところ、粉塵のないガスを取り出すことができた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の直方体のセラミックフィルタの斜視図。



第1図



第2図

第2図は本発明の円柱体のセラミックフィルタの斜視図。

第3図はその焼成温度による細孔分布の変化及び細孔容積の変化の状況を示す図。

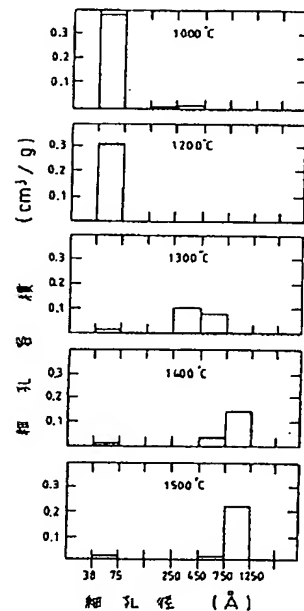
第4図は単層の多孔質アルミナ焼結体及び単層の緻密質アルミナ焼結体の焼成温度による気孔率の変化をそれぞれ示す図。

第5図は本発明実施例の15層アルミナ焼結体の焼成温度による焼結体全体の気孔率の変化を示す図。

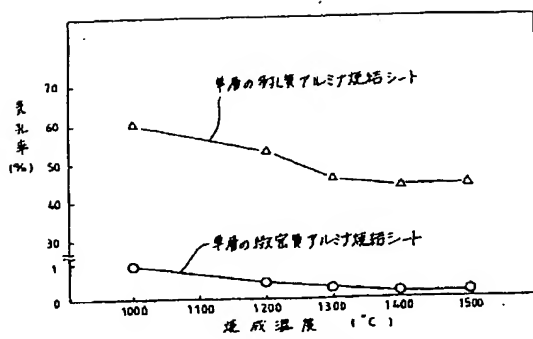
第6図はその多孔質アルミナ層の断面の粒子構造を主に示す電子顕微鏡写真図。

10, 20: セラミックフィルタ、  
10a, 20a: 多孔質セラミック層、  
10b, 20b: 緻密質セラミック層。

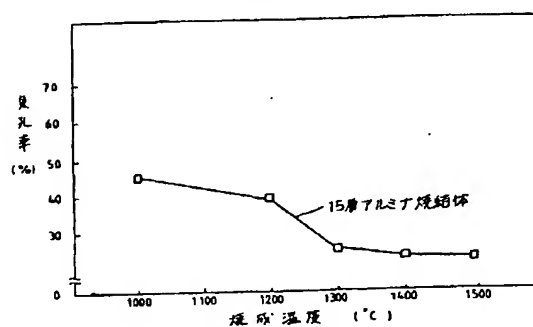
特許出願人 三菱セメント株式会社  
代理人 井理士 須田正義



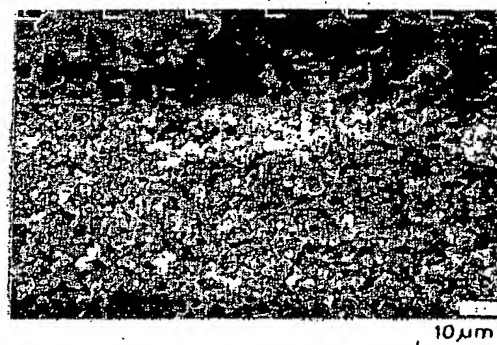
第3図



第 4 図



第 5 図



第 6 図